

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 707**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C08J 9/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2016 PCT/EP2016/050616**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016 WO16113328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2016 E 16700595 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3245242**

54 Título: **Uso de un mineral que tiene estructura de perovskita en espuma de polímero aromático de vinilo**

30 Prioridad:

14.01.2015 EP 15461505

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.02.2019

73 Titular/es:

**SYNTHOS S.A. (100.0%)
ul. Chemików 1
32-600 Oswiecim, PL**

72 Inventor/es:

**KONDRATOWICZ, FILIP LUKASZ;
ROJEK, PIOTR;
MIKOSZEK-OPERCHALSKA, MARZENA y
UTRATA, KAMIL**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 699 707 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un mineral que tiene estructura de perovskita en espuma de polímero aromático de vinilo

5 La presente invención se refiere al uso de mineral que tiene estructura de perovskita en espuma de polímero aromático de vinilo, preferentemente i) para disminuir la conductividad térmica, ii) para aumentar las propiedades mecánicas (en particular la resistencia a la compresión y la resistencia a la flexión), o iii) para mejorar las propiedades de autoextinción de la espuma. La invención también se refiere a procesos para la preparación de fracción granulada de polímero expandible y la fracción granulada de polímero expandible. La invención también se refiere a espuma de polímero aromático de vinilo y a una mezcla maestra que comprende el mineral que tiene estructura de perovskita.

15 Los polímeros aromáticos de vinilo se conocen y se usan para la preparación de productos expandidos que son adecuados para una diversidad de aplicaciones, de las cuales la más importante estará aislamiento térmico. Esto sucede porque hay una demanda continuamente creciente de polímeros aromáticos de vinilo expandido con baja conductividad térmica así como buenas propiedades mecánicas y de autoextinción.

20 Generalmente se sabe que la adición de aditivos atérmanos del grupo de absorbentes térmicos (por ejemplo, negro de carbono), agentes de dispersión térmica (por ejemplo, minerales del grupo de sílices y óxido de titanio) y agentes reflectantes térmicos (por ejemplo, pigmento de aluminio de grafito) disminuye la conductividad térmica de espumas de polímero aromático de vinilo. Los ejemplos de tales tipos de polímeros son los que se obtienen mediante polimerización en suspensión de monómero(s) de vinilo aromático (en particular de estireno) y opcionalmente comonómeros. Otros ejemplos para tales tipos de polímeros son los que se obtienen mediante la extrusión de poliestireno o sus copolímeros de finalidad general.

25 Generalmente, la adición de una combinación de aditivos atérmanos que pueden absorber o dispersar la radiación térmica para prolongar la ruta de los rayos IR da como resultado una disminución significativa de la conductividad térmica. Sin embargo, la adición de agentes reflectantes de IR da como resultado el efecto más ventajoso. Una combinación de agentes de dispersión de IR y agentes reflectantes de IR puede influir en la reducción de la concentración de absorbentes de IR habituales (tales como negro de carbono) y conducir a una mejora del efecto de autoextinción de las espumas de poliestireno. Sin embargo, una adición de negro de carbono, especialmente en procesos de extrusión, requiere la adición de una cantidad relativamente elevada de retardante de llama bromado, para mantener propiedades de autoextinción aceptables, por ejemplo rendimiento adecuado para pasar el ensayo de inflamabilidad de acuerdo con la norma DIN 4102 (B1, B2) de la industria alemana.

30 También es un problema la escasa estabilidad térmica de las espumas preparadas a partir de polímeros aromáticos de vinilo cargadas con aditivos térmicos a base de carbono. Las espumas de ese tipo, que tienen un color negro o gris, absorben una cantidad relativamente elevada de alta energía, de modo que los tableros de aislamiento preparados a partir de la misma y aplicados en paredes de edificios se pueden encoger o de formarse de forma significativa. Por lo tanto, el rendimiento del aislamiento se puede deteriorar. Por último, cuando se intenta crear una estructura de celda óptima con una distribución del tamaño celular estrecha, con el fin de obtener materiales con una disminución significativa de la conductividad térmica, se identificaron varios problemas cuando se usaba negro de carbono, grafito o especialmente aditivos atérmanos minerales, porque estos aditivos también actúan como agentes de nucleación y tienen un efecto negativo en la formación de burbujas.

45 Por otro lado, la presencia de pequeñas cantidades de cargas académicas del agente de dispersión térmica no da como resultado un deterioro esencial de las propiedades de autoextinción de la espuma de polímero de llamada retardada. En su lugar, estas propiedades mejoran, pero la disminución de la conductividad térmica de la espuma no es tan pronunciada como no podría ser en espumas que comprenden aditivos a base de carbono, es decir, que comprenden aditivos atérmanos del absorbente térmico o del de tipo reflector térmico (en particular negros de carbono y/o grafitos).

50 El documento WO 2006/058733 A1 enseña fracciones granuladas de polímero de estireno expandible que contienen a) carga seleccionada entre el grupo de materiales en polvo inorgánicos (tal como ácido silícico) y que b) negro de carbono o grafito. La cantidad de a) carga es de un 5 a un 50 % en peso, y la cantidad de b) negro de carbono o grafito es de un 0,1 a un 10 % en peso. La carga del documento WO 2006/058733 A 1 tiene un diámetro de particular promedio en un intervalo de 1 a 100 μm .

60 El documento EP 0 620 246 A1 enseña el uso de materiales atérmanos en espuma dura de poliestireno (EPS o XPS). Los ejemplos de materiales atérmanos son óxidos metálicos (tales como Fe_2O_3 o Al_2O_3), óxidos no metálicos (tales como SiO_2), polvo metálico, polvo de aluminio, carbono (tal como negro de carbono, grafito o incluso diamante), o colorantes orgánicos o pigmentos colorantes.

65 El documento JP 63183941 Enseña el uso de pigmento de aluminio, dióxido de titanio y grafito, que tienen tamaño de partícula y en capacidad de reflexión de radiación térmica específicos, para disminuir la conductividad térmica de espumas de poliestireno. La sílice en polvo usada en el Ejemplo 6 tal como se indica en la Tabla 1 del documento JP

63183941 tiene un de partícula promedio de 3,2 μm .

Los documentos EP 0 632 522 A, JPH08311232 y JP2001279014 A enseñan espumas que contienen cerámica en polvo y el uso de las espumas de ese tipo en la preparación de lentes dieléctricas.

5 El documento WO2010/128369 A1 enseñar artículos expandidos termoaislantes que comprenden una matriz de polímero expandida, obtenida por expansión y sinterización de perlas/gránulos de (co)polímero aromático de vinilo, en cuyo interior una carga se dispersa de forma homogénea, que comprende al menos un material atérmano seleccionado entre coque, grafito y negro de carbono y opcionalmente un aditivo inorgánico activo dentro de las longitudes de onda que varían de 100 a 20.000 cm^{-1} . La matriz polimérica comprende un copolímero de estireno y al menos un comonómero aromático de vinilo sustituido en el anillo o en el grupo vinilo y/o una mezcla de poliestireno y hasta un 10 % en peso, con respecto a la mezcla, de un polímero termoplástico compatible con poliestireno y que tiene una temperatura de transición vítrea $> 100\text{ }^\circ\text{C}$.

15 El documento US 2012/0091388 A1 desvela polímeros aromáticos de vinilo expandido que comprenden a. grafito, b. aditivo de autoextinción bromado opcional, c. agente sinérgico opcional para b., y d. aditivo inorgánico opcional. Un ejemplo de d. aditivo inorgánico es el óxido de silicio (tal como aerosílice). La superficie BET de una aerosílice habitual es muy superior a 100 m^2/g , y los tamaños de partículas son inferiores a 10 nm. Cuando se usa aerosílice por ejemplo en un proceso de extrusión para la producción de fracción granulada de polímero aromático de vinilo expandible, es imposible estabilizar el proceso incluso en presencia de pequeñas cantidades de aerosílice, por ejemplo por debajo de un 1 % en peso: debido a la BET muy elevada de la aerosílice, la modificación resultante de la reología es tan fuerte que la presión aumenta de forma drástica y no es posible estabilizar el proceso Y la fracción granulada.

25 El documento WO 2012/024709 A1 enseña polímeros expandibles se llama retardada contienen aditivos a base de carbono sólido que contienen azufre, en los que el contenido de azufre es al menos 2000 ppm. Los ejemplos del aditivo sólido son antracita, coque y polvo de carbono.

30 Una espuma de polímero expandido deseable debería contener una carga o carcasa térmicas de un tipo bien una cantidad que mantenga la autoextinción de la espuma y propiedades mecánicas en el mismo intervalo que en un polímero expandido sin cargas de ese tipo, y que al mismo tiempo disminuye la conductividad térmica de la espuma.

35 En la actualidad se ha encontrado de forma sorprendente, de acuerdo con la presente invención, que el uso de mineral que tiene estructura de perovskita disminuye la conductividad térmica de la espuma de polímero aromático de vinilo, sin influir de forma adversa en la inflamabilidad y propiedades mecánicas de la espuma.

La presente invención tiene los siguientes aspectos:

- 40 (I) el uso de mineral que tiene estructura de perovskita en espuma de polímero aromático de vinilo;
 (II) procesos para la preparación de fracción granulada de polímero expandible;
 (III) fracción granulada de polímero expandible que comprende x) mineral que tiene estructura de perovskita e y) polímero aromático de vinilo;
 (IV) espuma de polímero aromático de vinilo que comprende x) mineral que tiene estructura de perovskita e y) polímero aromático de vinilo; y
 45 (V) una mezcla madre que comprende x) mineral que tiene estructura de perovskita e y) polímero aromático de vinilo.

Descripción detallada

50 En un primer aspecto, la invención se refiere al uso de un mineral de fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, en el que el mineral tiene estructura cristalina de perovskita (en lo sucesivo "*mineral que tiene estructura de perovskita*", o "*perovskita*") en espuma de polímero aromático de vinilo. La espuma comprende adicionalmente uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico, a) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.

60 De acuerdo con una primera realización del primer aspecto, la invención se refiere al uso de mineral que tiene estructura de perovskita para disminuir la conductividad térmica de la espuma de polímero aromático de vinilo, la disminución siendo medida de acuerdo con la norma ISO 8301.

65 De acuerdo con una segunda realización del primer aspecto, la presente invención se refiere al uso de mineral que tiene estructura de perovskita para mejorar las propiedades mecánicas, típicamente para aumentar la resistencia a la compresión y la resistencia a la flexión, de espuma de polímero aromático de vinilo, el aumento de la resistencia a la compresión y de la resistencia a la flexión siendo medidos de acuerdo con la norma EN 13163.

De acuerdo con una tercera realización del primer aspecto, la presente invención se refiere al uso de mineral que tiene estructura de perovskita para mejorar las propiedades de autoextinción de espuma de polímero aromático de vinilo, la mejora siendo medida de acuerdo con la norma EN ISO 11925-2. La perovskita reduce el desarrollo de la llama mediante la creación de una fracción carbonizada con viscosidad más elevada y de ese modo se reduce el goteo Y la formación de llamas. Preferentemente, la mejora de las propiedades de autoextinción es una mejora tal como se mide de acuerdo con la norma DIN 4102 B1, B2.

La concentración preferente de mineral que tiene estructura de perovskita en la espuma de polímero aromático de vinilo, para i) la disminución de la conductividad térmica, ii) la mejora de las propiedades mecánicas especificadas, y iii) el aumento de las propiedades de autoextinción, está en un intervalo de un 0,01 a un 50 % en peso, basándose en el peso de polímero aromático de vinilo en la fracción granulada que incluye aditivos sólidos y, si los hubiera, líquidos, pero excluyendo agente propulsor, más preferentemente de un 0,05 a un 25 % en peso, lo más preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso, en particular de un 0,5 un 12 % en peso, tal como de un 1 a un 8 % en peso.

El mineral que tiene estructura de perovskita tal como se usa de acuerdo con la invención tiene una estructura cristalina de fórmula general ABX_3 , en la que A y B son dos cationes de diferentes tamaños y X es un anión que se une a ambos, los átomos A son de mayor tamaño que los átomos B átomos, y sus radios iónicos son aproximados a los del anión X de ese modo pueden formar en conjunto un empaquetamiento casi cúbico (ortorrómbico) con un grupo espacial $Pm3m$. En la estructura, el catión B tiene una coordinación de 6 veces y el catión A tiene una coordinación de 12 veces con los aniones de oxígeno.

Una estructura de perovskita cúbica ideal tiene cationes A en las esquinas del cubo, y el catión B en el centro, con iones de oxígeno en las posiciones centradas en la cara, como se muestra en la Fig. 1 (estructura de la perovskita ubica ideal (ABO_3) , en la que A representa catión, B representa catión, y O representa aniones oxígeno que forman un octaedro).

Para las perovskitas de óxido estequiométricas, la suma de los estados de oxidación de los cationes A y B debería ser igual a 6.

Preferentemente, A se selecciona entre el grupo que consiste en Ca, Sr, Ba, Bi, Ce, Fe, y mezclas de los mismos. Además, el átomo A también se puede representar mediante grupos orgánicos-inorgánicos híbridos, por ejemplo $(CH_3NH_3)^+$.

Entre los ejemplos representativos más precedentes de estructuras de perovskita se encuentran el $BaTiO_3$ dieléctrico, semiconductor de alta temperatura $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, materiales que presentan resistencia magnética $R_{1-x}A_xMnO_3$, en los que $R = La^{3+}, Pr^{3+}$ u otro ion alcalinotérreo, $A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{2+}, Ce^{2+}$, y materiales multiférricos.

El átomo B se representa preferentemente mediante Ti, Zr, Ni, Al, Ga, In, Bi, Sc, Cr, Pb así como grupos amonio. El átomo X se representa preferentemente mediante iones oxígeno o haluro, o mezclas de los mismos.

Las perovskitas tienen grandes propiedades de reflectancia en la longitud de onda ancha y constante óptica elevada, Incluso en la región del infrarrojo lejano. Por lo tanto, las perovskitas son materiales reflectantes de infrarrojos que reflejan los rayos infrarrojos incluidos en la luz solar, o similares, y reducen la cantidad de energía absorbida en el intervalo del infrarrojo.

Una perovskita preferente tiene un tamaño de superficie BET en un intervalo de 0,01 a 100 m^2/g , tal como se mide de acuerdo con los patrones de las normas ASTM C1069 e ISO 9277, como se explica a continuación.

El método para determinar el mineral que tiene superficie BET con estructura de perovskita se basa preferentemente en las normas ASTM C1069 e ISO 9277 y se realiza como sigue a continuación: en la primera etapa, de 2 a 5 g de muestra se secan a 105 °C y se colocan en un desecador para su enfriamiento y desgasificación adicional. Posteriormente, de 0,3 a 1,0 g del material seco se pesan en un tubo de ensayo y se coloca en la unidad de desgasificación durante aproximadamente 30 min. A partir de ese momento, la muestra se transfiere a la unidad de medición y se mide usando el instrumento Micromeritics Tristar 3000.

La superficie activa BET está preferentemente en un intervalo de 0,05 a 50 m^2/g y más preferentemente en un intervalo de 0,1 a 15 m^2/g .

Las perovskitas habituales tienen un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 0,01 a 100 μm , tal como se mide de acuerdo con el procedimiento estándar usando un aparato Malvern Mastersizer 2000. El tamaño de partícula promedio está preferentemente en un intervalo de 0,1 a 50 μm , más preferentemente en un intervalo de 0,5 a 30 μm .

El tamaño de partícula promedio en la descripción de la presente invención significa tamaño de partícula primario

medio, $D(v, 0,5)$ o $d(0,5)$, y es el tamaño al que un 50 % de la muestra es más pequeño y un 50 % es más grande. Este valor también se conoce como el Diámetro Medio de Masa (MMD) o la mediana de la distribución del volumen.

5 Además, es preferente que las propiedades de i) la conductividad térmica, ii) mecánicas y iii) de autoextinción de la espuma de polímero se mejoren con el uso de minerales con estructura de perovskita que tengan:

i) un tamaño de partícula promedio, tal como se determina mediante difracción con láser, en el intervalo de de 0,01 a 600 μm .

10 En una realización preferente adicional, el mineral que tiene estructura de perovskita tiene una conductividad térmica inferior a 10 $\text{W/m}\cdot\text{K}$, preferentemente 5 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ o inferior (300 $^{\circ}\text{C}$).

Además es preferente que el mineral que tiene estructura de perovskita tenga un contenido de humedad en un intervalo de un 0,01 a un 3,0 % en peso, preferentemente en un intervalo de un 0,05 a un 1,5 % en peso.

15 El polímero usado de acuerdo con la invención se basa en uno (o más) monómero(s) de vinilo aromático, preferentemente estireno, y opcionalmente uno o más comonómeros, es decir, es un homopolímero o un copolímero.

20 El polímero usado de acuerdo con todos los aspectos de la invención se basa en uno (o más) monómero(s) de vinilo aromático, preferentemente estireno, y opcionalmente uno o más comonómeros, es decir, es un homopolímero o un copolímero.

25 La adición de un comonómero de un comonómero de estireno específico que tiene impedimento estérico, en particular comonómero de p-terc-butilestireno, o alfa-metil estireno, o algún otro comonómero de estireno con impedimento estérico, con respecto al estireno, puede aumentar de forma ventajosa la temperatura de transición vítrea de un copolímero aromático de vinilo. De tal modo, la adición de un comonómero de estireno específico al monómero de estireno mejora la estabilidad térmica del copolímero aromático de vinilo, que posteriormente conduce a una mejor estabilidad dimensional de los bloques moldeados fabricados a partir del mismo.

30 El copolímero aromático de vinilo como se usa en la presente invención está formado preferentemente por un 1 a un 99 % en peso de monómero de estireno y un modo correspondiente de un 99 a un 1 % en peso de monómero de p-terc-butilestireno, tal como sigue a continuación (las cantidades están en % en peso, basándose en la cantidad total de monómeros):

35

Monómero	Preferente (% en peso)	Más preferente (% en peso)	Lo más preferente (% en peso)
Estireno	1-99	50-99	70-98
p-terc-Butil estireno	99-1	1-50	30-2

40 Como alternativa, el copolímero aromático de vinilo como se usa en la presente invención está formado preferentemente por un 1 a un 99 % en peso de monómero de estireno y de manera correspondiente de un 99 a un 1 % en peso de monómero de alfa-metil estireno, tal como sigue a continuación (las cantidades están en % en peso, basándose en la cantidad total de monómero):

40

Monómero	Preferente (% en peso)	Más preferente (% en peso)	Lo más preferente (% en peso)
Estireno	1-99	50-98	75-95
alfa-Metil estireno	99-1	2-50	25-5

45 Además del mineral que tiene estructura de perovskita, los materiales de acuerdo con la invención (la composición de polímero, la fracción granulada, la espuma y la mezcla madre) pueden contener aditivos adicionales, tal como se presenta a continuación.

50 La espuma de polímero comprende adicionalmente uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre a) aditivo inorgánico en polvo (distinto al mineral que tiene estructura de perovskita), a) aditivo carbonoso en polvo, y c) geopolímero en polvo o compuesto de geopolímero en polvo. El aditivo inorgánico en polvo se selecciona entre polvos de sílice y polvos de fosfato cálcico. El aditivo carbonoso en polvo se selecciona entre polvos de grafito,

negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito y grafeno.

Sílice

5 La sílice como se usa preferentemente de acuerdo con la invención es amorfa y tiene las siguientes propiedades específicas:

(i) una superficie BET de 1 a 100 m²/g, y

10 (ii) un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 3 nm a 1000 nm.

El método para determinar la superficie BET de la sílice es el método para la determinación de BET que se ha descrito anteriormente. La sílice como se usa preferentemente de acuerdo con la invención tiene una superficie BET En un intervalo de 3 a 80 g/m², más preferentemente de 5 a 70 m²/g, lo más preferentemente de 8 a 60 m²/g, tal como de 10 a la 50 m²/g, en particular de 13 a 40 m²/g, o de 15 a 30 m²/g, tal como aproximadamente 20 m²/g.

Además, la sílice como se usa preferentemente de acuerdo con la presente invención se define por un tamaño de partícula promedio, tal como se mide de acuerdo con el procedimiento que se detalla a continuación, de 3 nm a 1000 nm.

El método para determinar el tamaño de partícula promedio se realiza como sigue a continuación: en la primera etapa, se colocan 45 g de agua destilada y 5 g de muestra en vaso de precipitados y se agitó para permitir que toda la muestra se humedeciera. Posteriormente, la muestra se dispersa en una sonda ultrasónica externa durante 5 min a una amplitud de un 100 %. La medición se realiza automáticamente usando al programa de aglomerado primario en un dispositivo Malvern MasterSizer 2000.

Es preferente que el tamaño de partícula promedio de la sílice tal como se usa preferentemente de acuerdo con la presente invención está dentro de un intervalo de 20 a 800 nm, preferentemente de 30 a 600 nm, tal como de 40 a 400 nm, en particular de 100 a 200 nm.

De acuerdo con la presente invención, la sílice se usa preferentemente en una cantidad de un 0,01 a menos de un 2 % en peso, basándose en el peso del polímero (incluyendo aditivos sólidos y, si los hubiera, líquidos, pero excluyendo agente propulsor). Más preferentemente, la sílice se usa en una cantidad de un 0,1 a un 1,6 % en peso, Lo más preferentemente de un 0,5 a un 1,5 % en peso, tal como aproximadamente un 1,0 % en peso, basándose en el peso de the polímero aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, si los hubiera, líquidos, pero excluyendo agente propulsor).

La sílice tal como se usa preferentemente de acuerdo con la invención es dióxido de silicio amorfo (es decir, no cristalino), y las partículas de sílice preferentemente tienen forma esférica.

Lo más preferente es que la sílice comprenda el tipo de material Sidistar de ELKEM, por lo general con un tamaño de partícula primario promedio de aproximadamente 150 nm y un área superficial BET baja de aproximadamente 20 m²/g, y lo más preferente es que a) sea Sidistar T120.

Fosfato cálcico

El fosfato cálcico tal como se usa generalmente de acuerdo con la invención tiene un tamaño de partícula promedio, tal como se mide mediante difracción láser, de 0,01 μm a 100 μm. Es preferente que el tamaño de partícula promedio sea de 0,1 μm a 50 μm, tal como de 0,5 μm a 30 μm. El fosfato cálcico es preferentemente fosfato tricálcico (específicamente un tipo de hidroxapatita).

De acuerdo con la presente invención, el fosfato cálcico, si estuviera presente, se usa preferentemente en una cantidad de un 0,01 a un 50 % en peso, basándose en el peso de polímero aromático de vinilo incluyendo aditivos sólidos y, si los hubiera, líquidos, pero excluyendo agente propulsor, más preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso, lo más preferentemente de un 0,5 a un 10 % en peso, en particular de un 1 a un 8 % en peso.

Además, en la espuma pueden estar presentes a) aditivos atérmanos a base de carbono, tales como grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno.

Grafito

El grafito tal como se usa preferentemente en la presente invención tiene las siguientes propiedades:

(i) un contenido de carbono en un intervalo de un 50 a un 99,99 % en peso

y

(ii) un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 μm.

Preferentemente, el contenido de carbono del grafito está en un intervalo de un 95 a un 99,9 % en peso y más preferentemente aproximadamente un 99,5 % en peso. Preferentemente, el contenido de carbono se mide de acuerdo con el método L-03-00A de la compañía GK.

5 El grafito tal como se usa preferentemente de acuerdo con la invención tiene un tamaño de partícula en un intervalo de 0,01 a 100 μm , preferentemente tal como se mide de acuerdo con el método L-03-00 de la compañía GK, que es un método de difracción láser usando un equipo analizador de tamaño de partícula Cilas 930. Es preferente que el tamaño de partícula del grafito, tal como se usa de acuerdo con la invención, sea de 0,1 a 30 μm . El intervalo de tamaños de partícula más preferente es de 0,5 a 25 μm , en particular de 1 a 10 μm ; de forma específica, por ejemplo, un intervalo de 3 a 8 μm .

El tamaño de partícula medio del grafito está preferentemente en un intervalo de 5 a 7 μm , D90 en un intervalo de 7 a 15 μm , y D100 en un intervalo de 15 a 20 μm .

15 El contenido de azufre del grafito tal como se usa preferentemente de acuerdo con la invención está en un intervalo de un 10 a 2000 ppm, tal como se mide de acuerdo con la norma ASTM D1619, más preferentemente de 100 a 1500 ppm, en particular de 400 a 1000 ppm.

20 El contenido de ceniza del grafito tal como se usa preferentemente de acuerdo con la invención está en un intervalo de un 0,01 a un 2 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 1 % en peso, en particular por debajo de un 0,5 % en peso. El contenido de ceniza se mide preferentemente de acuerdo con el método L-02-00 de la compañía GK.

25 El contenido de humedad del grafito tal como se usa preferentemente de acuerdo con la invención está en un intervalo de un 0,01 a un 1 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 0,5 % en peso, en particular por debajo de un 0,4 % en peso. El contenido de humedad se mide preferentemente de acuerdo con un método de la compañía GK (L-01-00).

30 El grafito se usa preferentemente de acuerdo con la invención en una cantidad de un 0,01 a un 10 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo (incluyendo aditivos sólidos y, si los hubiera, líquidos, pero excluyendo agente propulsor), preferentemente en un intervalo de un 1,0 a un 8,0 % en peso, más preferentemente en un intervalo de un 1,5 a un 7,0 % en peso, en particular en un intervalo de un 2,0 a un 6,0 % en peso, tal como en un intervalo de un 2,5 a un 5,0 % en peso, por ejemplo en un intervalo de un 3 a un 4 % en peso. Más preferentemente, a) la sílice y b) el grafito se usan en una proporción de peso de a) :b) en un intervalo de 1:1,5 a 1:8, Lo más preferentemente a) la sílice y b) el grafito se usan en una proporción de peso de a) :b) en un intervalo de 1:2 a 1:5, en particular a) la sílice y b) el grafito se usan en una proporción de peso de a) :b) de aproximadamente 1:3.

40 El mejor rendimiento de las espumas en términos de i) disminución de la conductividad térmica, ii) aumento de las propiedades mecánicas y iii) mejora de las propiedades de autoextinción se consigue, acompañado por una reducción en el contenido de grafito necesario, cuando están presentes (además del mineral obligatorio que tiene estructura de perovskita como aditivo térmico) sílice y grafito, de forma específica se usa Sidistar T120 de Elkem en combinación con el grafito natural CR5995 de GK, en una proporción de peso de aproximadamente 1:3, , aditivos atérmicos adicionales. A continuación es posible reducir el contenido de grafito a aproximadamente un 3 % en peso, y mantener la conductividad térmica al mismo nivel que si se usara de un 5 a un 6 % de grafito, a la vez que las propias mecánicas mejoran de forma significativa, en comparación con la espuma que contiene de un 5 a un 6 % en peso de grafito sin adición de Sidistar T120 y/o un mineral que tiene estructura de perovskita.

Negro de Carbono

50 El negro de carbono tal como se usa preferentemente de acuerdo con la invención tiene una superficie BET, tal como se mide de acuerdo con la norma ASTM 6556, de más de 40 a 250 m^2/g .

Es preferente que la superficie BET del negro de carbono como se usa de acuerdo con la invención sea de 41 a 200 m^2/g , preferentemente de 45 a 150 m^2/g , en particular de 50 a 100 m^2/g .

55 El contenido de azufre del negro de carbono tal como se usa preferentemente de acuerdo con la invención está en el intervalo de 50 a 20.000 ppm, tal como se mide de acuerdo con la norma ASTM D1619, preferentemente de 3.000 a 10.000 ppm.

60 El negro de carbono está presente preferentemente en una cantidad de un 0,1 a un 12 % en peso, basándose en el peso del polímero aromático de vinilo incluyendo aditivos, pero excluyendo agente propulsor, preferentemente de un 0,2 a un 12,0 % en peso, más preferente de un 0,5 a un 9,0 % en peso, tal como de un 1,0 a un 8,0 % en peso, en particular de un 2,0 a un 7,0 % en peso, tal como de un 3,0 a un 6,0 % en peso, por ejemplo aproximadamente un 5,0 % en peso.

65

c) Geopolímero y compuesto de geopolímero

Se ha encontrado adicionalmente que es posible Mantener las propiedades de autoextinción y mecánicas de la espuma en el mismo intervalo que un polímero expandido sin adición de carga o cualquier otro aditivo térmico, mientras que al mismo tiempo la conductividad térmica puede disminuir de forma significativa, en particular mediante la adición de c) un geopolímero, o un compuesto de geopolímero preparado a partir del geopolímero y diversos tipos de cargas atérmicas. Esto es posible porque el propio geopolímero la resistencia al fuego, y pueden, en el compuesto, encapsular las partículas de aditivo atérmano, especialmente los aditivos a base de carbono, y separando los de cualquier interacción con la llama, el polímero o el retardante de llama. El geopolímero y el compuesto de geopolímero disminuyen adicionalmente la conductividad térmica, basándose en el efecto de dispersión de la radiación por calor.

La síntesis del geopolímero a partir de materiales de aluminosilicato se produce mediante el denominado proceso de geopolimerización, que implica a fenómenos de policondensación de aluminatos y grupos sindicato con formación de enlaces de tipo Si-O-Al. En una realización preferente, los geopolímeros encapsulan cargas atérmicas a base de carbono en una matriz y limitan el contacto (interfase) entre carga a base de carbono y retardantes de llama bromados, incluyendo los basados en causas de poliestireno-butadieno. Este fenómeno permite una disminución significativa de la concentración necesaria de retardante de llama bromado en compuestos de polímero aromático de vinilo expandibles.

Un compuesto de geopolímero preferente se prepara con un proceso en el que un componente de aditivo térmico está presente durante la producción de compuesto de geopolímero, de modo que el compuesto de geopolímero incorpora el componente de aditivo atérmano. Preferentemente, este componente de aditivo atérmano comprende uno o más aditivos atérmicos seleccionados entre el grupo que consiste en

- a. negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, diversos tipos de grafito (especialmente formas pobres y amorfas con un contenido de carbono en el intervalo de un 50 a un 90 %) y grafeno, y
- b. óxido de titanio, ilmenita, rutilos, chamota, cenizas volantes, sílice ahumada, mineral de hidromagnesita/huntita, sulfato de bario y mineral que tiene estructura de perovskita,

preferentemente el componente de aditivo atérmano del compuesto de geopolímero comprende uno o más aditivos atérmicos a base de carbono seleccionados entre el grupo de absorbentes térmicos y reflectantes térmicos,

en particular el componente de aditivo atérmano es negro de carbono, grafito, o una mezcla de los mismos.

Los detalles adicionales de la preparación de compuesto de geopolímero se pueden encontrar en la solicitud internacional con el título "Geopolimer and composite thereof and expandable vinyl aromatic polymer and granulate and expanded vinyl aromatic polymer foam comprising the same", documento PCT/EP2016/050594, presentado en la misma fecha con la misma.

En lo sucesivo, las cargas atérmicas adicionales que están presentes, en particular uno o más de a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico, a) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo, se denominarán cargas o aditivos atérmicos adicionales.

La espuma también comprende preferentemente uno o más de agente de nucleación, retardante de llama, agente sinérgico, estabilizante oxidativo térmico, retardante de llama estabilizante térmico, y adyuvante de dispersión.

Por ejemplo, el sistema retardante de llama es, especialmente en un proceso de extrusión, normalmente una combinación de dos tipos de compuestos, en particular x) un compuesto alifático bromado, cicloalifático, aromático o polimérico que contiene al menos un 50 % en peso de bromo, y un segundo compuesto (denominado compuesto sinérgico, y) que puede ser bicumilo (es decir, 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano) o 2-hidroperoxi-2-metilpropano, o peróxido de dicumilo, hidróxido de cumeno, o 3,4-dimetil-3,4-difenil-butano.

El contenido total de sistema retardante de llama, es decir x) más y), generalmente está en un intervalo de un 0,1 a un 5,0 % en peso basándose en el peso de polímero aromático de vinilo incluyendo aditivos sólidos y, si los hubiera, líquidos, pero excluyendo agente propulsor, preferentemente entre un 0,2 y un 3 % en peso. La proporción de peso con respecto al peso de compuesto de bromo x) con respecto al compuesto sinérgico y) ésta preferentemente en un intervalo de 1:1 a 15:1, normalmente en un intervalo de 3:1 a 10:1, en particular de 2:1 a 7:1.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a (II) procesos para la preparación de fracción granulada de polímero expandible. La fracción granulada de acuerdo con la invención comprende uno o más aditivos atérmicos adicionales seleccionados entre a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico, a) aditivo

carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.

En una primera realización (IIa), el proceso es un proceso para la preparación de fracciones de granulado de polímero expandible que comprende las siguientes etapas:

- 5 i) alimentar polímero aromático de vinilo en una extrusora,
- ii) añadir mineral que tiene estructura de perovskita y opcionalmente estabilizante térmico y supresor de llama,
- 10 iii) inyectar agente de soplado en la parte fundida del polímero,
- iv) extruir la mezcla homogénea, y
- 15 v) granular la mezcla en un aparato de granulación sumergible, con el fin de obtener la fracción granulada.

Preferentemente, el proceso de extrusión (IIa) comprende las etapas:

- i) alimentar un primer componente polimérico que comprende polímero aromático de vinilo en una primera mezcladora;
- 20 ii) alimentar un primer componente de aditivo a) en la primera mezcladora, para producir una primera mezcla a partir del primer componente polimérico y el primer componente de aditivo;
- iii) alimentar un segundo componente polimérico b) que comprende polímero aromático de vinilo en una segunda mezcladora;
- 25 iv) alimentar un segundo componente de aditivo b) en la segunda mezcladora, para producir una segunda mezcla del segundo componente polimérico y el segundo componente de aditivo, en el que las condiciones de procesamiento en la segunda mezcladora son más rigurosas que las condiciones de procesamiento en la primera mezcladora, proporcionando una fuerza de cizallamiento más elevada;
- v) combinar la primera y segunda mezclas, para producir una tercera mezcla;
- 30 vi) inyectar agente de soplado c) en la tercera mezcla, para producir una cuarta mezcla;
- vii) mezclar la cuarta mezcla; y
- viii) formar gránulos de la cuarta mezcla, para obtener la fracción granulada.

El primer componente polimérico puede ser un polímero aromático de vinilo que tiene un índice de fusión de 4 a 20 g/10 min, tal como se mide de acuerdo con la norma ISO 1133.

El segundo componente polimérico puede ser un homopolímero aromático de vinilo (por ejemplo, estireno) (o preferentemente copolímero con p-terc butil estireno o alfa-metil estireno), que tiene un índice de fusión que varía de 4 a 30 g/10 min, tal como se mide de acuerdo con la norma ISO 1133.

40 De acuerdo con esta primera realización y preferente del segundo aspecto, la invención permite la adición separada de un primer y segundo componentes de aditivo en una mezcla y por último se carga con agente propulsor y se somete a granulación, con el fin de obtener la fracción granulada expandible. Debido a la adición separada del primer o componentes de aditivo, el proceso es altamente flexible y permite el procesamiento de aditivos que tienen requisitos de procesamiento muy diferentes, en particular en las condiciones de procesamiento que son necesarias de modo que los diferentes componentes de aditivo pueden realizar mejor su función deseada. Por lo general, al menos una parte (y preferentemente todo) del mineral que tiene estructura de perovskita se introduce como parte del segundo componente de aditivo en este proceso de extrusión, mientras que al menos una parte (y preferentemente todo) del sistema retardante de llama se introduce como parte del primer componente de aditivo en este proceso de extrusión. Esto es ventajoso porque el sistema retardante de llama por lo general requiere condiciones de procesamiento más moderadas, en particular en comparación con el mineral que tiene estructura de perovskita. Por lo tanto, de acuerdo con la invención, una mezcla que comprende mineral que tiene estructura de perovskita se puede preparar en una mezcladora dedicada que proporciona el cizallamiento elevado que es preferente para este tipo de aditivo, de modo que se dispersa de forma apropiada.

55 Como una primera alternativa, los segundos componentes de aditivo (por ejemplo, el mineral que tiene estructura de perovskita y la carga académica adicional) se pueden mezclar con polímero, en un equipo que proporciona un cizallamiento elevado y buena dispersión, y la mezcla obtenida se combina directamente, es decir, como una fracción fundida, con la mezcla que contiene los primeros componentes de aditivo, para dar una mezcla que por último se carga con agente de soplado.

60 Como una segunda alternativa, los segundos componentes de aditivo (por ejemplo, el mineral que tiene estructura de perovskita y la carga académica adicional) se pueden mezclar con polímero y se pueden proporcionar como una mezcla madre. Una mezcla madre de ese tipo es ventajosa en caso de que el diseño de la planta no permitan las condiciones de procesamiento que son preferentes para el mineral que tiene estructura de perovskita, por ejemplo condiciones de alto cizallamiento. La mezcla madre se puede preparar por ejemplo fuera de las instalaciones, en un equipo de procesamiento dedicado, y que tenga que proporcionar tal equipo de procesamiento en el sitio en el que

se pueda distribuir con la misma. La mezcla madre que comprende el mineral que tiene estructura de perovskita y la carga a térmica adicional es objeto del quinto aspecto de la presente invención, y se describe a continuación. De acuerdo con una segunda realización del segundo aspecto (IIb), se preparan fracciones granuladas de polímero expandible en un proceso de polimerización en suspensión acuosa que comprende las etapas:

- 5 i) añadir un monómero de vinilo aromático y opcionalmente uno o más comonómeros al reactor, y posteriormente añadir
 - 10 i1) adyuvante de suspensión polimérico opcional,
 - i2) cargas atérmanas (mineral que tiene estructura de perovskita y aditivo atérmano adicional),
 - i3) retardante de llama,
 - i4) al menos un peróxido (o la mezcla de dos o más peróxidos) como iniciador de reacción,
- 15 ii) añadir el agua desmineralizada, y
 - ii1) al menos un agente de suspensión que es una sal de ácido inorgánico,
 - ii2) al menos un peróxido (o la mezcla de dos o más peróxidos) como iniciador de reacción,
 - ii3) al menos un estabilizante de suspensión seleccionado entre el grupo de compuestos activos de superficie aniónica y/o compuestos de alto peso molecular (por ejemplo, polímeros hidrófilos y/o anfífilos),
 - y
- 20 iii) continuar la polimerización (preferentemente hasta que la concentración de monómero(s) de vinilo aromático sea inferior a 1000 ppm en peso, basándose en el peso del polímero),
- iv) añadir el agente de soplado durante o después de la etapa de polimerización,
- 25 v) enfriar, y a continuación separar la fracción granulada del agua.

La carga académica que es obligatoria de acuerdo con la presente invención (en particular el mineral que tiene estructura de perovskita) se puede añadir en forma de una mezcla madre, se puede introducir al inicio del proceso de polimerización en suspensión, o se puede disolver en el monómero y/o una mezcla del monómero y comonómero. Lo mismo se aplica para las cargas atérmanas adicionales, a), b), y c) como se ha mencionado anteriormente.

De acuerdo con la presente invención, el mineral que tiene estructura de perovskita y la carga académica adicional se introducen como cargas atérmanas i2), y también se pueden introducir en la etapa ii) y/o en la etapa iii) de este proceso de suspensión.

La fracción granulada polimerizar se prepara usando sales inorgánicas de ácido fosfórico bien conocidas, tales como tipos de fosfato cálcico, fosfato de magnesio, o una combinación de sales como agentes de suspensión. Estas sales se pueden añadir a la mezcla de reacción en una forma finamente dividida, o como un producto de una reacción *in situ* (por ejemplo, entre fosfato sódico y sulfato de magnesio).

Las sales se soportan en su acción de suspensión mediante compuestos de superficie activa aniónicos, tales como dodecibenceno sulfonato sódico o poli(naftaleno formaldehído) sulfonato sódico. Esos compuestos de superficie activa también se pueden preparar *in situ* usando sus precursores tales como metabisulfito sódico y persulfato potásico. La suspensión también se puede estabilizar mediante polímeros orgánicos de alto peso molecular, tales como alcohol polivinílico o hidroxietilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa.

Para mejorar la estabilidad de la suspensión, como adyuvante de suspensión opcional se puede añadir hasta un 30 % en peso de polímero (polímero aromático de vinilo recién preparado o polímero aromático de vinilo residual de una polimerización previa), preferentemente de un 5 a un 15 % en peso, basándose en la cantidad de monómero de vinilo aromático. Esto aumenta la viscosidad de la mezcla de reactivo (monómero con todos los aditivos), que facilita la creación de una suspensión. El mismo efecto o un efecto similar se puede conseguir mediante polimerización previa de la masa del monómero o mezcla de comonómeros y aditivos hasta que se obtiene una viscosidad de la fracción fundida adecuada (tal como para un 1 % a un 30 % de concentración de polímero).

En el proceso más precedente, antes de iniciar la etapa de polimerización iii), cargas atérmanas en forma de una mezcla madre concentrada se añaden al estireno y/o su mezcla con comonómero, en particular p-terc-butilestireno. La mezcla madre puede contener de un 10 a un 60 % de cargas atérmanas (es decir, el mineral que tiene estructura de perovskita, y las adicionales, a), b) y c)), silanizadas previamente o silanizadas en el proceso de formación de compuestos de mezcla madre por ejemplo con trietoxi(fenil)silano, para disminuir sus propiedades hidrófilas.

A continuación la polimerización continúa en una fase en suspensión acuosa, en presencia de los agentes de suspensión, estabilizantes de suspensión, cargas atérmanas, retardante de llama y supresores de llama, que se han mencionado anteriormente, opcionalmente al menos en presencia de adyuvante de suspensión.

El proceso de polimerización se desencadena con iniciadores. Normalmente, como iniciadores se usan dos

peróxidos orgánicos. El primer peróxido, con una semivida de aproximadamente una hora a 80-95 °C, se usa para iniciar y desarrollar la reacción. El otro, con una semivida de aproximadamente una hora a 105-125 °C, se usa durante siguiente proceso de polimerización continuado a temperatura más elevada, en el denominado ciclo de temperatura elevada (HTC). Para el proceso específico que se ha mencionado anteriormente con la presencia de negro de carbono, se usó una composición de tres peróxidos para conseguir un peso molecular promedio adecuado a pesar del efecto de inhibición negativo causado por la presencia de negro de carbono. Preferentemente se usaron: peróxido de dicumilo y peróxido de carbonato de terc-butilperoxi-2-etil hexilo como peróxidos del ciclo de temperatura elevada (120 °C) y 2-etilperoxihexanoato de terc-butilo como peróxido del ciclo de temperatura baja (82-90 °C).

El final del proceso generalmente se indica mediante una concentración de monómero o monómeros de vinilo residuales inferior a 1000 ppm en peso, basándose en la masa del polímero o copolímero aromático de vinilo. El polímero o copolímero aromático de vinilo que se obtiene al final del proceso generalmente tienen una masa molecular promedio (Pm) que varía de 50 a 600 kg/mol, preferentemente de 150 a 450, lo más preferentemente de 100 a 350 kg/mol. El procedimiento para controlar la masa molecular en polimerización en suspensión se conoce bien y se describe con detalle en *Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) p. 215-299 (1991)*.

Durante el proceso de polimerización, se pueden añadir aditivos convencionales directamente al monómero o monómeros, su solución con adyuvante de suspensión, al prepolímero, o a la suspensión. Los aditivos tales como el sistema retardante de llama, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, agentes de soplado y colorantes permanecen en las gotas de polímero durante el proceso y de ese modo están presentes en el producto final. Las concentraciones de aditivos convencionales son las mismas que para el proceso de extrusión, como se ha establecido anteriormente.

Los sistemas retardantes de llama adecuados para el presente proceso de suspensión son similares a los usados para el proceso de extrusión que se ha descrito anteriormente. Un sistema adecuado es la combinación de dos tipos de compuestos, en particular un compuesto alifático bromado, cicloalifático, aromático o polimérico que contiene al menos un 50 % en peso de bromo (tal como hexabromociclododecano, pentabromomonoclorociclohexano, o un compuesto de bromo polimérico, específicamente caucho de estireno-butadieno bromado) y un segundo compuesto denominado compuesto sinérgico que puede ser por ejemplo un iniciador o peróxido (por ejemplo, peróxido de dicumilo, hidróxido de cumeno, y 3,4-dimetil-3,4-difenilbutano). El contenido de sistema retardante llama generalmente está en un intervalo de un 0,1 a un 5,0 % en peso con respecto al peso total de polímero aromático de vinilo (peso de monómeros o monómeros más el peso de polímeros si se añade al principio), preferentemente entre un 0,2 y un 3 % en peso. La proporción entre compuesto de bromo y compuesto sinérgico está preferentemente en un intervalo de 1:1 a 15:1 de peso con respecto a peso, normalmente de 3:1 a 5:1.

El agente o agentes de soplado se añaden preferentemente durante la polimerización a la fase de suspensión y se seleccionan entre hidrocarburos alifáticos o cíclicos que contienen de 1 a 6 carbonos y sus derivados. Generalmente se usan n-pentano, ciclopentano, i-pentano, combinación de dos de los mismos o su mezcla. Además, normalmente se usan los hidrocarburos alifáticos halogenados o alcoholes que contienen de 1 a 3 carbonos. El agente o agentes de soplado también se pueden añadir después del final de la polimerización.

Al final de la polimerización, se pueden obtener partículas esféricas de polímero estirénico expandible como fracción granulada, con un intervalo de diámetro promedio de 0,3 a 2,3 mm, preferentemente de 0,8 a 1,6 mm. Las partículas pueden tener diferente distribución de masa molecular promedio, dependiendo de su tamaño, pero todas contienen aditivos usados dispersos de forma homogénea en la matriz polimérica.

En la etapa final después de la etapa de HTC, la masa se enfría a por ejemplo 35 °C, y en la fracción granulada de polímero se separa del agua, preferentemente en un proceso de centrifugación. A continuación las partículas se secan y preferentemente se revisten con una mezcla de mono- y triglicéridos de ácidos grasos y sales de ácido esteárico.

Después de descargar las partículas del reactor, estas generalmente se lavan: en primer lugar con agua, a continuación con tensioactivo no iónico en solución acuosa, y por último de nuevo con agua; a continuación se desecan y se secan con aire caliente que tiene una temperatura en el intervalo de 35-65 °C.

Generalmente el producto final se trata previamente mediante la aplicación de un revestimiento (el mismo que para la fracción granulada extruida) y se puede expandir con el mismo método que el producto de extrusión.

De acuerdo con una tercera realización del segundo aspecto (Ile), fracción granulada de polímero expandible se prepara en un proceso de masa continuo que comprende las siguientes etapas:

i) proporcionar continuamente a un reactor de polimerización previa de masa (o al primero de una cascada de reactores) una corriente de:

- i1) monómero de vinilo aromático y opcionalmente al menos un comonómero (preferentemente p-terc-butilestireno),
 i2) al menos una solución de adípico, y
 i3) opcionalmente monómero reciclado,
- 5 ii) continuar la polimerización en el reactor de polimerización previa o la secuencia de cascada de reactores,
 iii) añadir cargas atérmanas (mineral que tiene estructura de perovskita y aditivo atérmano adicional),
 10 iv) desgasificar el polímero,
 v) alimentar el polímero en estado fundido en la extrusora, preferentemente directamente desde la planta de polimerización,
 15 vi) opcionalmente añadir un sistema retardante de llama que incluye estabilizantes sinérgicos y térmicos,
 vii) inyectar el agente de soplado,
 20 viii) extruir la mezcla de polímero homogénea, y
 ix) granular en un aparato de granulación sumergible, con el fin de obtener la fracción granulada.
- El reactor o cáscara de reactores se coloca preferentemente de forma horizontal. Si se usa una cascada de reactores, entonces tiene preferentemente hasta 5 reactores, en particular hasta 4, tal como tres reactores.
- 25 La polimerización de masa continua es un proceso en armonía con el proceso de explosión, pero el polímero o copolímero aromático de vinilo en combinación con cargas atérmanas se usa en un estado fundido y la extrusora se alimenta directamente mediante la planta de polimerización.
- 30 El reactor de polimerización de masa (o el primero de la cascada de reactores) se alimenta continuamente con monómero de vinilo aromático, en particular estireno, y opcionalmente con su comonómero aromático de vinilo, por ejemplo p-terc-butilestireno.
- 35 En esta etapa, las cargas atérmanas en forma de una mezcla madre o en forma de polvo se alimentan en el reactor de polimerización de masa, uno o más aditivos y opcionalmente monómero reciclado recuperado del proceso.
- Los aditivos atérmanos (por ejemplo, mezclas madre) se disuelven preferentemente en el monómero de vinilo aromático o antes de alimentarlo al reactor de polimerización.
- 40 La reacción de polimerización se inicia por vía térmica, sin adición de iniciadores. Con el fin de facilitar la recogida térmica, la polimerización se realiza generalmente en presencia de, por ejemplo, hidrocarburo aromático monocíclico.
- 45 La masa polimerizar previamente del reactor de polimerización previa se bombea a través de la secuencia de varios reactores horizontales, y la reacción de polimerización continúa posteriormente.
- Al final de la etapa de polimerización de masa, el resto de monómero sin polimerizar se retira mediante desgasificación de la fracción fundida.
- 50 Un polímero de vinilo en el estado fundido, producido en polimerización de masa y que contiene cargas atérmanas, se alimenta en una extrusora a una temperatura en un intervalo de un 100 a 250 °C, preferentemente de 150 a 230 °C. En la siguiente etapa, el sistema retardante de llama y el agente de nucleación se alimentan a la fracción fundida de polímero. De nuevo, se puede usar una combinación de dos tipos de compuestos retardantes de llama, en particular un compuesto alifático bromado, cicloalifático, aromático o polimérico que contiene al menos un 50 %
 55 en peso de bromo, y un segundo compuesto denominado compuesto sinérgico, que puede ser bicumilo (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano) o 2-hidroperoxi-2-metilpropano. Las concentraciones de aditivos generalmente son las mismas que para el proceso de extrusión, como se ha establecido anteriormente.
- 60 La siguiente etapa, el agente de soplado se inyecta en la mezcla de polímero fundido y se mezcla. El agente o agentes de soplado son los mismos que para el proceso de suspensión, es decir, se seleccionan entre hidrocarburos alifáticos o cíclicos que contienen de 1 a 6 carbono si sus derivados. El polímero con todos los aditivos y agente de soplado se extruye posteriormente para dar perlas expandibles.
- 65 La mezcla de polímero homogénea que comprende aditivos y agente de soplado bombea al troquel, en el que se extruye a través de un número de agujeros del troquel cilíndricos con 0,5-0,8 mm de diámetro, se enfría inmediatamente con una corriente de agua se corta con un conjunto de cuchillas giratorias en un aparato de

granulación sumergible presurizado, para obtener microgránulos (fracción granulada).

Los microgránulos se transportan con agua, se lavan, se retira mediante drenaje y se fraccionan. El producto final se trata previamente del mismo modo mientras que está en los procesos de suspensión y extrusión.

5 En un aspecto adicional, la invención se refiere a (III) fracción granulada de polímero expandible que comprende uno o más agentes propulsores, x) mineral que tiene estructura de perovskita e y) polímero de monómero de vinilo aromático y opcionalmente uno o más comonómeros.

10 Preferentemente, la fracción granulada de polímero expandible se puede obtener (y más preferentemente se obtiene) mediante el proceso de acuerdo con el segundo aspecto.

15 La fracción granulada de polímero expandible comprende adicionalmente uno o más de los aditivos atérmanos adicionales a), b) y c) que se han mencionado anteriormente. De forma específica, la fracción granulada de polímero expandible comprende adicionalmente uno o más aditivos atérmanos adicionales seleccionados entre a) polvos de sílice y fosfato cálcico, a) polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.

20 En un aspecto adicional, la invención se refiere a (IV) espuma de polímero aromático de vinilo expandido que comprende x) mineral que tiene estructura de perovskita e y) polímero de monómero de vinilo aromático y opcionalmente uno o más comonómeros. La espuma de polímero expandido tiene

- una densidad de 8 a 30 kg/m³, y
- una conductividad térmica de 25 - 35 mW/K·m.

25 La espuma comprende adicionalmente uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico, b) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.

30 Preferentemente, la espuma de polímero expandido se puede obtener y se obtiene más preferentemente mediante expansión de la fracción granulada de polímero expandible de acuerdo con el tercer aspecto.

35 De acuerdo con el quinto aspecto, la invención se refiere a (V) una mezcla madre. La mezcla madre comprende x) mineral que tiene estructura de perovskita e y) polímero aromático de vinilo, y la cantidad de x) está en un intervalo de un 10 a un 70 % en peso, basándose en el peso de la mezcla madre.

40 Preferentemente, la cantidad de mineral que tiene estructura de perovskita x) está en un intervalo de un 10 a un 65 % en peso, basándose en el peso de la mezcla madre, más preferentemente de un 20 a un 60 % en peso, en particular de un 25 a un 55 % en peso.

45 En una realización preferente, y) es un polímero aromático de vinilo que tiene un índice de fusión en un intervalo de 4 a 30 g/10 min, tal como se mide de acuerdo con la norma ISO 1133, y el polímero aromático de vinilo es preferentemente un homopolímero o copolímero con p-terc butil estireno o alfa-metil estireno.

50 La mezcla madre, además de los componentes x) mineral que tiene estructura de perovskita e y) polímero aromático de vinilo, comprende adicionalmente uno o más de los aditivos atérmanos adicionales a) a c). Las cargas atérmanas adicionales que están presentes en la mezcla madre son uno o más polvos de a) silicio y fosfato cálcico, b) grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y c) geopolímero y compuesto de geopolímero. Estas cargas atérmanas en polvo muy a menudo requieren condiciones de procesamiento que son similares a las condiciones requeridas por el mineral que tiene estructura de perovskita.

55 Además, la mezcla madre comprende preferentemente uno o más silanos. Los silanos preferentes son por ejemplo aminopropiltrióxido de silano (por ejemplo, Dynasylan AMEO de Evonik), aminopropiltrimetoxido de silano (por ejemplo, Dynasylan AMMO de Evonik), y feniltrióxido de silano (por ejemplo, Dynasylan 9265 de Evonik).

Preferentemente, la cantidad de silano está en un intervalo de 0,01 a un 1 % en peso, basándose en el peso de el aditivo atérmano en la mezcla madre.

60 Se observa que, a diferencia de las propiedades de los aditivos como materiales de partida, las propiedades de los aditivos tal como se contienen en la fracción granulada o espuma son notablemente difíciles de determinar. A menudo en la técnica se considera más apropiado caracterizar los aditivos en la fracción granulada y espuma con referencia a las propiedades de los aditivos tal como se usan inicialmente.

65 Las ventajas de la presente invención llegaran a ser evidentes a partir los siguientes ejemplos. A menos que se indique de otro modo, todos los porcentajes se proporcionan en peso.

Además, siempre que en la presente descripción de la invención se hace referencia a una cantidad de un aditivo "en peso de polímero aromático de vinilo", esto se refiere a la cantidad del aditivo en peso de componente polimérico incluyendo aditivos (sólidos y, si los hubiera, líquidos), pero excluyendo agente propulsor.

5 Ejemplos

La fracción granulada de polímero expandible se preparó en un proceso de exclusión, con adición de cargas atérmicas en forma de polvo (Ejemplos 1 a 11):

10 Ejemplo 1 (comparativo)

Una mezcla de polímero aromático de vinilo en forma de gránulos, y que contenía un 2,5 % en peso de retardante de llama bromado polimérico (Emerald 3000), un 0,5 % en peso de bicumilo, Irganox 1010 en una cantidad de un 0,125 % en peso, Irgafos 126 en una cantidad de un 0,125 % en peso, Epon 164 en una cantidad de un 0,250 % en peso, XIRAN SZ15170 en una cantidad de un 1 % en peso y F-2200 HM en una cantidad de un 1 % en peso se dosificaron a la tolva de la extrusora de rotación conjunta de doble tornillo 32D/40 mm principal. La temperatura de fusión en la extrusora principal fue 180 °C.

El polvo de negro de carbono (Regal 350 de Cabot Corporation con una superficie BET de 55,0 m²/g) se dosificó a la parte lateral de la extrusora de rotación conjunta de doble tornillo (54D/25 mm) a través de un alimentador lateral, en una cantidad de un 3 % en peso, basándose en el peso total de la fracción granulada, excluyendo agente propulsor, Y el polímero aromático de vinilo (en forma de gránulos) se dosificó a la tolva principal de esta extrusora. La fracción fundida, que entonces contenía un 40 % en peso de negro de carbono concentrado, se transportó a la extrusora principal. La temperatura de fusión dentro de la extrusora fue 190 °C.

El agente de soplado (mezcla de n-pentano/isopentano a un 80/20 %) se inyectó a la extrusora principal 32D/40 mm, corriente debajo de la inyección de la fracción fundida de la extrusora de doble tornillo lateral. La concentración de agente de soplado fue un 5,5 % en peso, calculado sobre la masa total de producto.

La fracción fundida de polímero aromático de vinilo que contenía retardante de llama, bicumilo, negro de carbono y agente de soplado se transportó a la extrusora de enfriamiento de 30D/90 mm y se bombeo a través de una mezcladora estática, bomba de fusión, cambiador de tamiz, válvula de desvío, y a continuación se extruyó a través de la cabeza del tropel con agujeros con un diámetro de 0,75 mm, y por último se formaron gránulos sumergibles con los cuchillos giratorias. Corriente abajo, el producto redondeado (una fracción granulada con una distribución de tamaño de partícula de un 99,9 % de la fracción de 0,8-1,6 mm) se centrifugó para retirar el agua, y por último se revistió con la mezcla de estearato de magnesio adecuada con monoestearato y triestearato de glicerina. La temperatura en la extrusora de enfriamiento fue 170 °C.

Las perlas revestidas se expandieron, y a continuación se determinaron las pérdidas generales finales del compuesto de espuma expandida:

- conductividad térmica de acuerdo con la norma ISO 8301.
- propiedades mecánicas (fuerza de compresión y flexión) de acuerdo con la norma EN 13163.
- infamabilidad de acuerdo con los métodos de ensayo: norma EN ISO 11925-2 y norma DIN 4102 B1, B2.

45 Ejemplo 2 (comparativo)

Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 1. El negro de carbono Regal 350 se sustituyó con el CSX910 de Cabot Corporation, que tiene un área superficial BET de 71,8 m²/g.

50 Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 1. Se añadió un 1 % en peso de titanato cálcico, mezclado previamente con un 3 % en peso de Regal 350, y dosificado a la extrusora de la parte lateral. La concentración de los dos aditivos en la fracción en estado fundido en la extrusora de la parte lateral fue de un 40 % en peso.

55 Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 3, y el contenido de titanato cálcico aumentó a un 3 % en peso. La concentración del retardante de llama se redujo a un 2,0 % en peso, bicumilo a un 0.4 % en peso y los estabilizantes térmicos también se redujeron posteriormente. XIRAN SZ15170 y F-2200 HM estaban ausentes en la composición.

60 Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

65 De nuevo, los componentes de acuerdo con el Ejemplo 4 se usaron. El contenido de titanato cálcico aumentó a un

5 % en peso.

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

5 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 5. El Regal 350 se sustituyó por CSX910.

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)

10 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 6. El titanato cálcico se sustituyó por titanato de bario.

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)

15 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 1. El retardante de llama se añadió en una cantidad de un 1 % en peso. Los estabilizantes termooxidantes y térmicos se excluyeron, así como XIRAN SZ15170. El titanato cálcico se usó en una cantidad de un 5 % en peso.

Ejemplo 9 (de acuerdo con la invención)

20 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 8, y el titanato cálcico se sustituyó por titanato de bario.

Ejemplo 10 (de acuerdo con la invención)

25 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 8, y el titanato cálcico se sustituyó por titanato de estroncio.

Ejemplo 11 (de acuerdo con la invención)

30 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 8, y el titanato cálcico se sustituyó por titanato de magnesio.

Tabla 1. Sumario de Ejemplos 1 a 11.

Componentes (% en peso)	Ejemplos*										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
GP585X	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Regal 350	3	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-
C5X 910	-	3	-	-	-	3	3	-	-	-	-
Titanato cálcico	-	-	1	3	5	5	-	5	-	-	-
Titanato de bario	-	-	-	-	-	-	5	-	5	-	-
Titanato de estroncio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Titanato de magnesio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
Emerald 3000	2,5	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Bicurnilo	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox 1010	0,125	0,125	0,125	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-
Irgafos 126	0,125	0,125	0,125	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-
Epon 164	0,250	0,250	0,250	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-
Polywax 2000	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
XIRAN SZ15170	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
F-2200 HM	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentano/isopentano a 80/20	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

* Los ejemplos 1 y 2 son comparativos, los ejemplos 3 a 11 son de acuerdo con la invención.

Tabla 2. Sumario de Ejemplos 1 a 11.
Parámetros del producto final a una densidad de espuma de aproximadamente 19,0 g/l.

Ejemplos*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
- Conductividad Térmica mW/(m·K) / norma ISO 8301/	32,5	31,6	32,0	31,0	30,7	30,1	30,0	32,8	31,4	31,2	30,9
- Inflamabilidad - /norma EN ISO 11925-2/	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
- Inflamabilidad - /norma DIN 4102 B1/B2/	+/+	-/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
- Resistencia a la compresión a un 10 % def. (kPa) /norma EN 13163/	92	98	100	115	122	126	123	125	126	127	128
- Resistencia a la flexión (kPa) - /norma EN 13163/	179	185	186	198	206	212	210	220	222	219	221

Pasó (+ o B2 o B1); No pasó (-)

* Los ejemplos 1 y 2 son comparativos, los ejemplos 3 a 11 son de acuerdo con la invención.

La fracción granulada de polímero expandible se preparó en un proceso de extrusión, con adición de cargas atérmicas en forma de una mezcla madre (Ejemplos 12 a 22):

5 Los Ejemplos de 1 a 11 se repitieron. La mezcla madre se preparó en la misma extrusora que la extrusora de doble tornillo de rotación conjunta - 54D/25 mm. Como vehículo de polímero de la mezcla maestra se usó Synthos PS 585X. Los resultados fueron muy similares a los obtenidos a partir de los Ejemplos 1 a 11 (en los que las cargas atérmicas en forma de polvo se usaron en un proceso de extrusión y se dosificaron (directamente) a través de la extrusora lateral).

10 La fracción granulada de polímero expandible se preparó en un proceso de suspensión (Ejemplos 23 a 33):

Ejemplo 23 (comparativo)

15 20 000 kg de estireno se dosificaron al 60 m³ reactor. En la siguiente etapa, los siguientes componentes (calculados por estireno) se añadieron: un 3,0 % en peso de Regal 350 en forma de una mezcla madre concentrada de un 40 % en peso (a base de Synthos PS 585X), un 0,002 % en peso de divinilbenceno, un 2,0 % en peso de Emerald 3000, un 0,3 % en peso de Polywax 1000, y un 1,0 % en peso de peróxido de dicumilo.

20 La mezcla se calentó de forma relativamente rápida hasta una temperatura de 70 °C y se mezcló a esta temperatura durante 30 min con 275 rpm. A continuación, la temperatura se aumentó a 90 °C y se añadieron 30 000 kg de agua desmineralizada (temperatura de 60 °C). La fuerza de mezcla creó inmediatamente una suspensión de prepolímero y la suspensión se calentó a 82 °C. Inmediatamente se añadió un 0,3 % en peso de Peroxan PO y un 0,5 % en peso de TBPEHC. La polimerización radicalaria comenzó y se introdujo la siguiente composición de tensioactivo:

- 25 - persulfato potásico - 0,0001 % en peso
 - Poval 205 - 0,18 % en peso de solución acuosa concentrada al 5 %
 - Poval 217 (como alternativa Poval 224) - 0,09 % en peso de una solución acuosa concentrada al 5 %
 - DCloud 45 - 0,1 % en peso
 30 - Arbocel CE 2 910HE50LV - 0,1 % en peso (hidroxipropilmetilcelulosa suministrada por J. RETTENMAIER & SOHNE GMBH)

35 A continuación la polimerización continuó durante 120 min. a una temperatura de 82 °C, y a continuación la temperatura se aumentó a 90 °C. La suspensión se mantuvo a esta temperatura durante 120 min, para conseguir el punto de suspensión de la identidad de la partícula. Una parte adicional de Poval 217 (en una concentración de un 0,3 % en peso de una solución en agua concentrada al 5 % en peso) se introdujo. En esta etapa, el cloruro sódico se puede añadir (en una cantidad de un 0,5 % en peso por fase acuosa) para reducir el contenido de agua en el polímero. Como alternativa, el tensioactivo (dodecilsulfonato sódico, SDBS) se puede usar (en una cantidad de un 0,2 % en peso).

40 El reactor se cerró hoy la mezcla de n-pentano/isopentano al 80/20 % se añadió en una cantidad de un 5,5 % en peso durante 60 min. De forma simultánea, la temperatura se aumentó a 125 °C. A continuación la polimerización se continuó durante 120 min y después de ese periodo de tiempo la suspensión se enfrió a 25 °C.

45 El producto se retiró del reactor y el agua se retiró en una centrifugadora de cesta. A continuación las partículas se secaron en una secadora de lecho fluido a una temperatura de 40 °C durante 30 min y se repartió en un 80 % de fracción de partículas de 0,8-1,6 mm, un 15 % de 0,3-1,3, un 4 % de 1,0-2,5 mm y un 1 % de tamaño mayor y menor. A continuación las fracciones se revistieron del mismo modo que el producto tal como se obtuvo en el proceso de extrusión, y a continuación se expandieron a espuma a 35 °C. A continuación el polímero se centrifugó a partir de agua y se secó en la secadora de lecho fluido. Por último, después de tamizar, la fracción granulada se revistió con una mezcla de monoestearato de glicerol y triestearato de glicerol.

Ejemplo 24 (comparativo)

55 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 23. El negro de carbono Regal 350 se sustituyó por CSX910 de Cabot Corporation, que tiene un área superficial BET de 71,8 m²/g.

Ejemplo 25 (de acuerdo con la invención)

60 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 1. Un 1 % en peso de titanato cálcico (silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasylan 9265), mezclado previamente con un 3 % en peso de Regal 350, se dosificó en forma de una fracción concentrada de un 40 % en peso a la extrusora de la parte lateral.

Ejemplo 26 (de acuerdo con la invención)

65 Se dosificaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 25 y el contenido de titanato cálcico aumentó a un 3 % en peso. La concentración del retardante de llama se redujo a un 1,5 % en peso, el contenido de peróxido de

dicumilo a un 0,8 % en peso.

Ejemplo 27 (de acuerdo con la invención)

- 5 De nuevo, los componentes de acuerdo con el Ejemplo 26 se dosificaron. El contenido de titanato cálcico aumentó a un 5 % en peso.

Ejemplo 28 (de acuerdo con la invención)

- 10 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 27. El Regal 350 se sustituyó por CSX910.

Ejemplo 29 (de acuerdo con la invención)

- 15 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 28. El titanato cálcico se sustituyó por titanato de bario (silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasytan 9265).

Ejemplo 30 (de acuerdo con la invención)

- 20 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 23. El retardante de llama (en una cantidad de un 0,6 % en peso) y peróxido de dicumilo (en una cantidad de un 0,4 % en peso) se dosificaron. El titanato cálcico se usó en una cantidad de un 5 % en peso.

Ejemplo 31 (de acuerdo con la invención)

- 25 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 30, y el titanato cálcico se sustituyó por titanato de bario.

Ejemplo 32 (de acuerdo con la invención)

- 30 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 31, y el titanato cálcico se sustituyó por titanato de estroncio (silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasytan 9265).

Ejemplo 33 (de acuerdo con la invención)

- 35 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 32, y el titanato cálcico se sustituyó por titanato de magnesio (silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasytan 9265).

Tabla 3. Sumario de Ejemplos 23 a 33.

Componentes (% en peso)	Ejemplos*												
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33		
GP585X	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Regal 350	3	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-		
CSX 910	-	3	-	-	-	3	3	-	-	-	-		
Titanato cálcico*	-	-	1	3	5	5	-	5	-	-	-		
Titanato de bario*	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-		
Titanato de estroncio*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-		
Titanato de magnesio*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5		
Emerald 3000	2,0	2,0	2,0	1,5	1,5	1,5	1,5	0,6	0,6	0,6	0,6		
Peróxido de dicumilo	1,0	1,0	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4		
Polywax 1000	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3		
Pentano/isopentano a 80/20 %	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5		

*silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasylan 9265

* Los ejemplos 23 y 24 son comparativos, los ejemplos 25 a 33 son de acuerdo con la invención.

**Tabla 4. Ejemplos 23 a 33.
Parámetros del producto final a una densidad de espuma de aproximadamente 19,0 g/l.**

Ejemplos*	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
- Conductividad Térmica mW/m·K / norma ISO 8301/	33,0	32,1	32,3	31,3	31,0	30,4	30,3	33,1	32,0	31,3	31,0
- Inflamabilidad - /norma EN ISO 11925-2/	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
- Inflamabilidad - /norma DIN 4102 B1/B2/	+ / +	- / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +
- Resistencia a la compresión a un 10 % def. (kPa) /norma EN 13163/	88	90	94	110	119	121	120	124	124	126	129
- Resistencia a la flexión (kPa) - /norma EN 13163/	168	177	181	191	201	205	208	217-	220	215	223
	Pasó (+ o B2 o B1); No pasó (-)										

* Los ejemplos 23 y 24 son comparativos, los ejemplos 25 a 33 son de acuerdo con la invención.

La fracción granulada de polímero expandible se preparó en un proceso de polimerización de masa continua (Ejemplos 34 a 44) :

Ejemplo 34 (comparativo)

5 En este conjunto de experimentos, la polimerización en masa continua se realizó en una cascada de tres reactores. La polimerización de estireno se inició mediante calentamiento. La forma de polvo de negro de carbono (Regal 350 de Cabot Corporation con una superficie BET de 55,0 m²/g) se añadió al primer reactor en una cantidad de un 3 % en peso basándose en el peso total de la fracción granulada. Después de polimerización y desgasificación de la
10 fracción en estado fundido de polímero, se añadió el retardante de llama, directamente para la extrusión del poliestireno sin procesar y en una cantidad de un 2,5 % en peso, junto con: bicumilo en una cantidad de un 0,5 % en peso, Irganox 1010 en una cantidad de un 0,125 % en peso, Irgafos 126 en una cantidad de un 0,125 % en peso, Epon 164 en una cantidad de un 0,250 % en peso y agente de nucleación (Polywax 2000) en una cantidad de un 0,3 % en peso. Una extrusión se realizó en una extrusora similar 32D/40 mm unida a la unidad de desgasificación. El
15 pentano en mezcla con isopentano (80/20 %) se dosificó en la extrusora durante el proceso (en una concentración de un 5,5 % en peso). La forma granulada se obtuvo por medio de granulación sumergible.

Ejemplo 35 (comparativo)

20 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 34. El negro de carbono Regal 350 se sustituyó con el CSX910 de Cabot Corporation, que tiene un área superficial BET de 71,8 m²/g.

Ejemplo 36 (de acuerdo con la invención)

25 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 34. Se añadió un 1 % en peso de titanato cálcico (silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasylan 9265), mezclado previamente con un 3 % en peso de Regal 350 y dosificado a la extrusora de la parte lateral. La concentración en la fracción en estado fundido en la extrusora de la parte lateral fue de un 40 % en peso.

30 Ejemplo 37 (de acuerdo con la invención)

Se dosificaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 36, y el contenido de titanato cálcico aumentó a un 3 % en peso. La concentración de retardante de llama se redujo a un 2,0 % en peso, bicumilo a un 0,4 % en peso y también se redujeron posteriormente los estabilizantes térmicos. XIRAN SZ15170 y F-2200 HM estaban ausentes
35 De la composición.

Ejemplo 38 (de acuerdo con la invención)

40 De nuevo, los componentes de acuerdo con el Ejemplo 36 se dosificaron. El contenido de titanato cálcico aumentó a un 5 % en peso.

Ejemplo 39 (de acuerdo con la invención)

45 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 38. El Regal 350 se sustituyó por CSX910.

Ejemplo 40 (de acuerdo con la invención)

50 Se usaron los componentes de acuerdo con el Ejemplo 39. El titanato cálcico se sustituyó por titanato de bario (silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasylan 9265).

Ejemplo 41 (de acuerdo con la invención)

55 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 34. El retardante de llama se usó en una cantidad de un 1 % en peso. Los estabilizantes termooxidantes y térmicos estaban ausentes, al igual que no estaba XIRAN SZ15170. El titanato cálcico se usó en una cantidad de un 5 % en peso.

Ejemplo 42 (de acuerdo con la invención)

60 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 41 y el titanato cálcico se sustituyó por titanato de bario.

Ejemplo 43 (de acuerdo con la invención)

65 Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 42 y el titanato cálcico sustituyó por titanato de estroncio (silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasylan 9265).

Ejemplo 44 (de acuerdo con la invención)

Se usaron el proceso y los componentes de acuerdo con el Ejemplo 43 y el titanato cálcico se sustituyó por titanato de magnesio (silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasylan 9265).

5

Tabla 5. Sumario de Ejemplos 34 a 44.

Componentes (% en peso)	Ejemplos*												
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44		
GP585X	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Regal 350	3	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-		
CSX 910	-	3	-	-	-	3	3	-	-	-	-		
Titanato cálcico*	-	-	1	3	5	5	-	5	-	-	-		
Titanato de bario*	-	-	-	-	-	-	5	-	5	-	-		
Titanato de estroncio*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-		
Titanato de magnesio*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5		
Emerald 3000	2,5	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0		
Bicumilo	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2		
Irganox 1010	0,125	0,125	0,125	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-		
Irgafos 126	0,125	0,125	0,125	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-		
Epon 164	0,250	0,250	0,250	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-		
Polywax 2000	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3		
XIRAN SZ15170	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-		
F-2200 HM	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-		
Pentano/isopentano 80/20	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5		

*silanizado con un 0,1 % en peso de Dynasylan 9265

* Los ejemplos 34 y 35 son comparativos, los ejemplos 36 a 44 son de acuerdo con la invención.

Tabla 6. Ejemplos 34 a 44.
Parámetros del producto final a una densidad de espuma de aproximadamente 19,0 g/l.

- Ejemplos*	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
- Conductividad térmica (mW/m·K) /norma ISO 8301 /	32,7	31,5	32,2	31,1	30,6	30,2	30,1	32,5	31,7	31,2	30,8
- Inflamabilidad - /norma EN ISO 11925-2/	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
- Inflamabilidad - /norma DIN 4102 B1/B2/	+/+	-/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
- Resistencia a la compresión a un 10 % def. (kPa) /norma EN 13163/	90	96	101	114	120	125	124	120	126	128	130
- Resistencia a la flexión (kPa) - /norma EN 13163/	175	181	183	199	205	211	205	215	218	220	222

Pasó (+ o B2 o B1); No pasó (-)

* Los ejemplos 34 y 35 son comparativos, los ejemplos 36 a 44 son de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un mineral de fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, en el que el mineral tiene estructura cristalina de perovskita, en espuma de polímero aromático de vinilo, en el que la espuma de polímero comprende adicionalmente uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre
- 5 a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico,
 b) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y
 10 c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el mineral que tiene estructura de perovskita se usa
- 15 i) para disminuir la conductividad térmica de la espuma de polímero aromático de vinilo, la disminución siendo medida de acuerdo con la norma ISO 8301,
- ii) para aumentar las resistencias a la compresión y a la flexión de la espuma de polímero aromático de vinilo, el aumento siendo medido de acuerdo con la norma EN 13163, o
- 20 iii) para mejorar las propiedades de autoextinción de la espuma de polímero aromático de vinilo, la mejora siendo medida de acuerdo con la norma EN ISO 11925-2,
- preferentemente en el que la mejora de las propiedades de autoextinción de la espuma de polímero aromático de vinilo se mide de acuerdo con la norma DIN 4102 B1, B2.
- 25 3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el mineral que tiene estructura de perovskita tiene la fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, y A se selecciona entre el grupo que consiste en Ca, Sr, Ba, Bi, Ce, Fe, y mezclas de los mismos.
- 30 4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el mineral que tiene estructura de perovskita tiene la fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, y B se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Ni, Al, Ga, In, Bi, Sc, Cr, Pb, grupos amonio, y mezclas de los mismos.
- 35 5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el mineral que tiene estructura de perovskita tiene la fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, y X se selecciona entre oxígeno, haluro, y mezclas de los mismos.
- 40 6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el mineral que tiene estructura de perovskita tiene
- (i) un área superficial BET en un intervalo de 0,01 a 100 m²/g, tal como se mide de acuerdo con los patrones de las normas ASTM C1069 e ISO 9277,
- 45 preferentemente en el que la superficie BET está en un intervalo de 0,05 a 50 m²/g,
 más preferentemente en el que la superficie BET está en un intervalo de 0,1 a 15 m²/g.
7. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el mineral que tiene estructura de perovskita tiene adicionalmente
- 50 (ii) un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 0,01 a 100 μm, tal como se mide usando un aparato Malvern Mastersizer 2000,
- preferentemente en el que el tamaño de partícula promedio está en un intervalo de 0,1 a 50 μm,
- 55 más preferentemente en el que el tamaño de partícula promedio está en un intervalo de 0,5 a 30 μm.
8. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el mineral que tiene estructura de perovskita tiene adicionalmente
- 60 (iii) un contenido de humedad en un intervalo de un 0,01 a un 3,0 % en peso,
- preferentemente en el que el contenido de humedad están un intervalo de un 0,05 a un 1,5 % en peso.
- 65 9. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de mineral que tiene estructura de perovskita está en un intervalo de un 0,01 a un 50 % en peso, basándose en el polímero

- aromático de vinilo incluyendo aditivos (sólidos y, si los hubiera, líquidos), pero excluyendo agente propulsor,
preferentemente en el que la cantidad de mineral que tiene estructura de perovskita está en un intervalo de un 0,05 a un 25 % en peso,
- 5 más preferentemente en el que la cantidad de mineral que tiene estructura de perovskita está en un intervalo de un 0,1 a un 15 % en peso
- 10 lo más preferentemente en el que la cantidad de mineral que tiene estructura de perovskita está en un intervalo de un 0,5 a un 12 % en peso.
10. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero es un homopolímero de estireno o copolímero de estireno.
- 15 11. El uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el polímero es un copolímero de estireno y el comonómero es p-terc-butilestireno.
12. Proceso para la preparación de fracciones de granulado de polímero expandible que comprende las siguientes etapas:
- 20 i) alimentar polímero aromático de vinilo en una extrusora,
- ii) añadir mineral de fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, en el que el mineral tiene estructura cristalina de perovskita, y opcionalmente estabilizante térmico y supresor de llama,
- 25 iii) inyectar agente de soplado en la fracción fundida del polímero,
- iv) extruir la mezcla homogénea, y
- 30 v) granular la mezcla en un aparato de granulación sumergible, con el fin de obtener la fracción granulada, en el que la fracción granulada comprende adicionalmente uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre
- a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico,
35 b) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y
c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.
13. Proceso para la preparación de fracciones de granulado de polímero expandible que comprende las siguientes etapas:
- 40 i) añadir un monómero de vinilo aromático y opcionalmente uno o más comonómeros al reactor, y posteriormente añadir
- 45 i1) adyuvante de suspensión polimérico opcional,
i2) aditivos atérmanos (mineral de fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, en el que el mineral tiene estructura cristalina de perovskita, y aditivo atérmano adicional),
i3) retardante de llama,
i4) al menos un peróxido (o la mezcla de dos o más peróxidos) como iniciador de reacción,
- 50 ii) añadir el agua desmineralizada, y
- ii1) al menos un agente de suspensión que es una sal de ácido inorgánico,
ii2) al menos un peróxido (o la mezcla de dos o más peróxidos) como iniciador de reacción,
ii3) al menos un estabilizante de suspensión seleccionado entre el grupo de compuestos activos de superficie aniónica y/o compuestos de alto peso molecular (por ejemplo, polímeros hidrófilos y/o anfífilos),
55 y
- iii) continuar la polimerización (preferentemente hasta que la concentración de monómero(s) de vinilo aromático sea inferior a 1000 ppm en peso, basándose en el peso del polímero),
- 60 iv) añadir el agente de soplado durante o después de la etapa de polimerización,
- v) enfriar, y a continuación separar la fracción granulada del agua,
- 65 en el que el mineral que tiene estructura cristalina de perovskita y el aditivo atérmano adicional se introducen como aditivos atérmanos i2), y también se puede introducir en la etapa ii) y/o la etapa iii), y

en el que el aditivo atérmano adicional se selecciona entre uno o más de

- a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico,
- b) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y
- c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.

14. Proceso para la preparación de fracción granulada de polímero expandible que comprende las siguientes etapas:

i) proporcionar continuamente a un reactor de polimerización previa de masa (o al primero de una cascada de reactores) una corriente de:

- i1) monómero de vinilo aromático y opcionalmente al menos uno comonómero (preferentemente p-terc-butilestireno),
- i2) al menos una solución de aditivo, y
- i3) opcionalmente monómero reciclado,

ii) continuar la polimerización en el reactor de polimerización previa o la secuencia de cascada de reactores,

iii) adición de cargas atérmanas (mineral de fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, en el que el mineral tiene estructura cristalina de perovskita, y aditivo atérmano adicional) y opcionalmente aditivos adicionales (preferentemente supresor de llama),

iv) desgasificar el polímero,

v) alimentar el polímero en estado fundido en la extrusora, de preferencia directamente desde la planta de polimerización,

vi) opcionalmente añadir un sistema retardante de llama que incluye estabilizantes sinérgicos y térmicos,

vii) inyectar agente de soplado,

viii) extruir la mezcla de polímero homogénea, y

ix) granular en un aparato de granulación sumergible, con el fin de obtener la fracción granulada,

en el que el aditivo atérmano adicional se selecciona entre uno o más de

- a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico,
- b) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y
- c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.

15. Fracción granulada de polímero expandible, que comprende uno o más agentes propulsores, x) mineral de fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, en el que el mineral tiene estructura cristalina de perovskita, e y) polímero de monómero de vinilo aromático y opcionalmente uno o más comonómeros,

en el que la fracción granulada de polímero expandible comprende adicionalmente uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre

- a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico,
- b) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y
- c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.

16. La fracción granulada de polímero expandible de la reivindicación 15, en la que la fracción granulada se puede obtener mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

17. Espuma de polímero expandido que comprende x) mineral de fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, en la que el mineral tiene estructura cristalina de perovskita, e y) polímero de monómero de vinilo aromático y opcionalmente uno o más comonómeros,

la espuma teniendo

- una densidad de 8 a 30 kg/m^3 , y
- una conductividad térmica de 25 a 35 $mW/K \cdot m$ tal como se mide de acuerdo con la norma ISO 8301,

en el que la espuma de polímero comprende adicionalmente uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre

- a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico,
- b) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y
- c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.

18. La espuma de polímero expandido de la reivindicación 17, en la que la espuma se puede obtener por expansión de la fracción granulada de polímero expandible de acuerdo con la reivindicación 15 o la reivindicación 16.

19. Mezcla madre que comprende x) mineral de fórmula general ABX_3 , A y B siendo cationes y X siendo aniones, en la que el mineral tiene estructura cristalina de perovskita e y) polímero aromático de vinilo,

en la que la cantidad de mineral que tiene estructura de perovskita está en un intervalo de un 10 a un 70 % en peso, basándose en el peso de la mezcla madre, y

en el que la mezcla madre comprende adicionalmente uno o más aditivos atérmanos seleccionados entre

- a) aditivo inorgánico en polvo seleccionado entre polvos de sílice y fosfato cálcico,
- b) aditivo carbonoso en polvo seleccionado entre polvos de grafito, negro de carbono, coque de petróleo, negro de carbono grafitizado, óxidos de grafito, y grafeno, y
- c) geopolímero en polvo y compuesto de geopolímero en polvo.

20. La mezcla madre de acuerdo con la reivindicación 19 en la que la cantidad de mineral que tiene estructura de perovskita está en un intervalo de un 10 a un 65 % en peso, basándose en el peso de la mezcla madre,

preferentemente en la que la cantidad está en un intervalo de un 20 a un 60 % en peso,

más preferentemente en la que la cantidad está en un intervalo de un 25 a un 55 % en peso.

21. La mezcla madre de acuerdo con la reivindicación 19 o la reivindicación 20 en la que y) es un polímero aromático de vinilo que tiene un índice de fusión en un intervalo de 4 a 30 g/10 min, tal como se mide de acuerdo con la norma ISO 1133,

preferentemente en la que el polímero aromático de vinilo es un homopolímero o copolímero con p-terc butil estireno o alfa-metil estireno.

22. La mezcla madre de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, que comprende adicionalmente uno o más silanos (seleccionarlos preferentemente entre aminopropiltri-etoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, y feniltri-etoxisilano),

preferentemente en la que la cantidad de silano está en un intervalo de un 0,01 a un 1 % en peso, basándose en el peso del aditivo atérmano en la mezcla madre.

Fig. 1

